

Aqueous polymer dispersion useful as binder agent for pigments for interior and exterior paints

Patent number: DE19805122
Publication date: 1999-04-22
Inventor: MORRISON BRADLEY RONALD DR [DE]; KIRCHNER WERNER DR [DE]; SCHUMACHER GERHARD DR [DE]
Applicant: BASF AG [DE]
Classification:
- international: C08F2/22; C09D133/04; C09D135/00; C09D131/02; C09D125/00; C09D127/04; C09D133/18; C09D17/00; D06M15/263; D06M15/327; D06M15/233; D06M15/248; C08F20/10; C08F22/10; C08F18/04; C08F12/00; C08F14/00; C08F20/42; C08F22/30; C08F10/00; C08F36/00; C08F4/28; C08F4/40; C08F4/04; D21H17/34
- european: C08F6/00D; C09D5/02; C09D17/00D
Application number: DE19981005122 19980209
Priority number(s): DE19981005122 19980209

Abstract of DE19805122

An aqueous polymer dispersion (I) having a low residual monomer content is prepared by radical aqueous emulsion polymerisation of an ethylenically unsaturated monomer whereby (a) the monomer (s) and an initiator system (II) are mixed and (b) optionally allowed to react for up to one hour and (c) addition of a different initiator system (III) with full conversion of the monomer(s).

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

12 Offenlegungsschrift
10 DE 198 05 122 A 1

21 Aktenzeichen: 198 05 122.0
22 Anmeldetag: 9. 2. 98
43 Offenlegungstag: 22. 4. 99

51 Int. Cl.⁶:
C 08 F 2/22
C 09 D 133/04
C 09 D 135/00
C 09 D 131/02
C 09 D 125/00
C 09 D 127/04
C 09 D 133/18
C 09 D 17/00
D 06 M 15/263
D 06 M 15/327
D 06 M 15/233
D 06 M 15/248

// C08F 20/10,22/10, 18/04,12/00,14/00, 20/42,22/30,10/00, 36/00,4/28,4/40,4/04, D21H 17/34

Mit Einverständnis des Anmelders offengelegte Anmeldung gemäß § 31 Abs. 2 Ziffer 1 PatG

71 Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE
74 Vertreter:
Kinzebach und Kollegen, 81679 München

72 Erfinder:
Morrison, Bradley Ronald, Dr., 68167 Mannheim,
DE; Kirchner, Werner, Dr., 67434 Neustadt, DE;
Schumacher, Gerhard, Dr., 69117 Heidelberg, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Verfahren zur Herstellung wässriger Polymerisatdispersionen mit geringem Restmonomergehalt

57 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung wässriger Polymerisatdispersionen mit geringem Restmonomergehalt durch radikalische wässrige Emulsionspolymerisation wenigstens eines ethylenisch ungesättigten Monomers, wobei man
a) das Monomer oder die Monomere und ein Polymerisationsinitiatorsystem I1 in einem Reaktor zur Reaktion bringt,
b) gegebenenfalls nachreagieren läßt,
c) ein von I1 verschiedenes Initiatorsystem I2 zugibt und den Umsatz der Monomeren vervollständigt,
das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Nachreaktionszeit b) höchstens eine Stunde beträgt, sowie die Verwendung dieser Polymerisatdispersionen.

DE 198 05 122 A 1

DE 198 05 122 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung wäßriger Polymerisatdispersionen mit geringem Restmonomeregehalt durch Emulsionspolymerisation wenigstens eines ethylenisch ungesättigten Monomers in Gegenwart eines ersten radikalischen Initiatorsystems und Vervollständigung des Umsatzes in Gegenwart eines vom ersten verschiedenen zweiten Initiatorsystems. Die Erfindung betrifft auch die dadurch erhältlichen Polymerisatdispersionen und deren Verwendung.

Wäßrige Polymerisatdispersionen besitzen eine große technische Bedeutung und haben weite Verbreitung gefunden, z. B. in Form von Dispersions-, Latex- und Binderfarben, im Bauten- und Korrosionsschutz sowie in der Papier-, Textil-, Leder- und Teppichbeschichtung und in der Klebstoffindustrie. Die Herstellung wäßriger Polymerisatdispersionen erfolgt üblicherweise durch radikalische wäßrige Emulsionspolymerisation, wobei im Allgemeinen Zulaufverfahren vor den reinen Batch-Verfahren bevorzugt sind. Dabei wird gegebenenfalls ein Teil der Monomeren und eines Polymerisationsinitiators in einem Reaktor vorgelegt, auf die Polymerisationstemperatur erhitzt, unter Bildung eines Saatlatex anpolymerisiert und anschließend der Rest des Polymerisationsansatzes, üblicherweise über mehrere räumlich getrennte Zulaufe, von denen einer oder mehrere die Monomeren sowie im Allgemeinen ein separater den Initiator enthalten, der Polymerisationszone zugeführt. Nach Beendigung des Monomerenzulaufs, d. h. bei einem Umsatz von z. B. etwa 90%, wird üblicherweise die Zugabe des Initiators noch eine gewisse Zeit fortgesetzt und anschließend das Polymerisationsgemisch unter Aufrechterhaltung der Polymerisationstemperatur noch einige Zeit gerührt (Nachpolymerisation), um den Umsatz auf etwa 95% bis etwa 99% zu vervollständigen. Dann wird zur weiteren Verringerung des Restmonomeregehaltes ein vom ersten Initiatorsystem verschiedenes zweites Initiatorsystem zugesetzt und nochmals nachpolymerisiert. Diese zusätzliche Reaktionszeit zur Verringerung des Restmonomeregehalts wird auch als chemisches Desodorieren bezeichnet. Je nach den für die Herstellung der wäßrigen Polymerisatdispersionen verwendeten Monomeren und in Abhängigkeit vom Verwendungszweck der Dispersionen ist eine solche Verringerung des Restmonomeregehalts unbedingt erforderlich, da bestimmte Monomere allergologisch und toxikologisch nicht ganz unbedenklich sind und eventuell auch zu einer Geruchsbelästigung führen können.

Nachteilig an dem zuvor beschriebenen Verfahren ist, daß durch die Zugabe des ersten Initiators über das Ende der Monomierzugabe hinaus und die anschließende Nachreaktionszeit und das dann folgende zusätzliche chemische Desodorieren unter Einsatz eines zweiten Initiators lange Reaktorbelegzeiten und somit hohe Zykluszeiten auftreten, was sich ungünstig auf die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens auswirkt.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung wäßriger Polymerisatdispersionen mit geringem Restmonomeregehalt zur Verfügung zu stellen, wobei die bisher üblichen langen Belegzeiten des Polymerisationsreaktors vermieden werden. Dabei soll das Qualitätsprofil der Polymerisatdispersionen im Wesentlichen nicht beeinträchtigt werden, vor allem sollen die nach dem Stand der Technik möglichen geringen Restmonomeregehalte erzielt werden. Des weiteren sollen die neuen Verfahrensmaßnahmen möglichst geringe Investitionskosten erfordern.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß die Aufgabe gelöst wird, wenn man die Nachreaktionszeit vor dem chemischen Desodorieren verkürzt oder ganz entfallen läßt. Dies gilt besonders dann, wenn die Zugabe des ersten Initiators gleichzeitig mit der Monomerenzugabe beendet ist. Unerwarteterweise werden dabei im Wesentlichen die selben Restmonomeregehalte wie bei den bisher üblichen Verfahren erreicht. Vorteilhafterweise wird dabei das Qualitätsprofil der Dispersionen im Wesentlichen nicht beeinflusst.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung wäßriger Polymerisatdispersionen mit geringem Restmonomeregehalt durch radikalische wäßrige Emulsionspolymerisation wenigstens eines ethylenisch ungesättigten Monomers, wobei man

- a) das Monomer oder die Monomere und ein Polymerisationsinitiatorsystem I1 in einem Reaktor zur Reaktion bringt,
- b) gegebenenfalls nachreagieren läßt,
- c) ein von I1 verschiedenes Initiatorsystem I2 zugibt und den Umsatz der Monomeren vervollständigt,

das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Nachreaktionszeit b) höchstens eine Stunde beträgt.

Vorzugsweise geht man so vor, daß die Zugabe von I1 gleichzeitig mit Beendigung der Monomerenzugabe abgeschlossen ist. Gewünschtenfalls kann jedoch auch ein Teil der Zugabe von I1 in die Nachreaktionszeit fallen.

Die erfindungsgemäße Herstellung der wäßrigen Polymerisatdispersionen erfolgt durch radikalische wäßrige Emulsionspolymerisation nach dem Zulaufverfahren, einschließlich Stufen- und Gradientenfahrweise. Dabei wird während der Reaktionszeit a) gegebenenfalls ein Teil des Polymerisationsansatzes in einem Reaktor vorgelegt, auf die Polymerisationstemperatur erhitzt, unter Bildung eines Saatlatex anpolymerisiert und anschließend der Rest des Polymerisationsansatzes, üblicherweise über mehrere räumlich getrennte Zulaufe der Polymerisationszone zugeführt. Im Allgemeinen enthält dabei einer oder mehrere der Zulaufe die Monomeren in reiner oder in emulgierter Form, die dann kontinuierlich, stufenweise oder unter Überlagerung eines Konzentrationsgefälles unter Aufrechterhaltung der Polymerisation der Polymerisationszone-zugeführt werden. In vorteilhafter Weise enthält die Vorlage und/oder der Monomerenzulauf geringe Mengen an Emulgatoren.

Das radikalische Polymerisationsinitiatorsystem I1 kann teilweise oder gewünschtenfalls auch vollständig in das Polymerisationsgefäß vorgelegt oder im Verlauf der radikalischen wäßrigen Emulsionspolymerisation kontinuierlich oder stufenweise zugesetzt werden.

Die Zugabe des Initiatorsystems I1 ist vorzugsweise mit der Beendigung der Monomerenzugabe abgeschlossen, d. h. bei einem Umsatz von im Allgemeinen etwa 85 bis 95%, z. B. bei etwa 90%.

Im Anschluß an die Reaktionszeit a) kann gegebenenfalls eine Nachreaktionszeit b) folgen, in der der Umsatz im Allgemeinen bei erhöhten Temperaturen, vorzugsweise unter Beibehalten der Polymerisationstemperatur, vervollständigt

wird. Als Nachreaktionszeit versteht man dabei im Rahmen dieser Anmeldung die Zeit ab Beendigung der Monomerenzugabe. Nach einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens beträgt die Nachreaktionszeit b) höchstens 30 min, bevorzugt höchstens 15 min. Insbesondere bevorzugt kann die Nachreaktionszeit b) vollständig entfallen.

Im Anschluß an die Reaktionszeit a) und gegebenenfalls die Nachreaktionszeit b) erfolgt die Zugabe eines zweiten Initiatorsystems I2 zur Vervollständigung des Umsatzes, d. h. zur Verringerung des Restmonomergehalts, während der Reaktionszeit c). Die Zugabe von I2 kann wiederum vollständig zu Beginn des chemischen Desodorierens oder in Form eines Zulaufverfahrens erfolgen. Die chemische Desodorierung wird in üblicher Weise durchgeführt.

In jedem Fall ermöglicht dieses Verfahren eine Verkürzung der Gesamtreaktionszeit und somit der Reaktorbelegzeit, beziehungsweise der Zykluszeit, gegenüber den aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren. Vorteilhafterweise ist dabei das Qualitätsprofil der erhaltenen Polymerisatdispersionen im Wesentlichen unverändert gegenüber nach bekannten Verfahren mit längeren Gesamtreaktionszeiten erhaltenen Dispersionen. Dabei beträgt der Restmonomergehalt der Polymerisatdispersionen höchstens 1000 ppm, bevorzugt höchstens 500 ppm und insbesondere höchstens 250 ppm. In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden Polymerisatdispersionen mit einem Restmonomergehalt von höchstens 100 ppm, bevorzugt höchstens 50 ppm und insbesondere höchstens 10 ppm erhalten.

Initiatorsysteme I1 und I2

Als Polymerisationsinitiatorsysteme I1 und I2 können sämtliche unter den Polymerisationsbedingungen in Radikale zerfallende Verbindungen eingesetzt werden. Geeignete Initiatorsysteme I1 und I2 sind:

- I) Anorganische Peroxide und Hydroperoxide,
- II) Organische Peroxide und Hydroperoxide,
- III) Azoverbindungen,
- IV) Redoxinitiatoren,

und Mischungen davon. Bevorzugt ist der Einsatz von wasserlöslichen Initiatoren.

Geeignete anorganische Peroxide und Hydroperoxide sind z. B. Wasserstoffperoxid, Persulfate, bevorzugt Alkalimetall- oder Ammoniumperoxodisulfate wie Ammonium-, Natrium- oder Kaliumperoxodisulfat. Bei der Verwendung anorganischer Peroxide als Initiatoren kann es vorteilhaft sein, Mischungen verschiedener Polymerisationsinitiatoren zu verwenden, z. B. Mischungen aus Wasserstoffperoxid und Natrium- oder Kaliumperoxodisulfat. Mischungen aus Wasserstoffperoxid und Natriumperoxodisulfat können in jedem beliebigen Verhältnis verwendet werden.

Geeignete organische Peroxide sind beispielsweise Acetylacetonperoxid, Methyläthylketonperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, tert.-Amylperpivalat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylperneohehexanoat, tert.-Butylperisobutyryl, tert.-Butylper-2-ethylhexanoat, tert.-Butylperisononanoat, tert.-Butylpermaleat, tert.-Butylperbenzoat, tert.-Butylper-3,5,5-tri-methylhexanoat und tert.-Amylperneodekanoat.

Geeignete wasserlösliche Azostarter sind z. B. 2,2'-Azobis-(2-amidinopropan)dihydrochlorid, 2,2'-Azobis-(N,N'-dimethylen)isobutyramidin-dihydrochlorid, 2-(Carbamoylazo)isobutyronitril, 2,2'-Azobis[2-(2'-imidazolin-2-yl)propan]dihydrochlorid und 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleinsäure).

Es können auch Redoxinitiatoren verwendet werden, die wenigsten ein Reduktionsmittel und ein Oxidationsmittel umfassen. Geeignete Oxidationsmittel sind dabei die zuvor genannten Peroxide und/oder Hydroperoxide. Bevorzugt sind kombinierte Systeme, die zusätzlich eine geringe Menge einer im Polymerisationsmedium löslichen Metallverbindung enthalten können, die in mehreren Wertigkeitsstufen auftreten kann. Geeignete Redoxinitiatorsysteme für das erfindungsgemäße Verfahren umfassen als reduzierende Komponente z. B. Ascorbinsäure, Glukose, Sorbose, Ammonium- oder Alkalimetall-hydrogensulfit, -sulfit, -thiosulfat, -hyposulfit, -pyrosulfit oder -sulfid, Salze der Hydroxymethansulfinsäure, bevorzugt das Natriumsalz, Acetonbisulfitaddukte etc.

Geeignete oxidierende Komponenten sind Wasserstoffperoxide, t.-Butylhydroperoxid, Ammonium- und/oder Alkalimetallperoxodisulfate etc. Geeignete metallische Komponenten sind wasserlösliche Fe(II)-Salze, z. B. Fe(II)sulfat, Silbersalze, Kombinationen aus wasserlöslichen Fe/V-Salzen etc.

Bevorzugte Redoxinitiatoren sind:

t.-Butylhydroperoxid/Acetonbisulfitaddukt,
t.-Butylhydroperoxid/Hydroxymethansulfinsäure-Natriumsalz,
Ascorbinsäure/Fe(II)sulfat/Wasserstoffperoxid.

Das letztgenannte Initiatorsystem eignet sich als elektrolytfreies Redoxinitiatorsystem auch für Polymerisationssysteme, die sensibel gegenüber Elektrolyten sind.

Bevorzugt wird als erstes Initiatorsystem I1 ein wasserlösliches anorganisches Peroxid und/oder Hydroperoxid, bevorzugt ausgewählt unter Wasserstoffperoxid und Persulfaten, und insbesondere Wasserstoffperoxid, Natriumperoxodisulfat oder Kaliumperoxodisulfat und Mischungen davon, eingesetzt.

Bevorzugt wird als zweites Initiatorsystem I2 zur Vervollständigung des Umsatzes ein Redoxinitiator, bevorzugt auf Basis von t.-Butylhydroperoxid, eingesetzt. Vorzugsweise sind die Initiatorsysteme I2 ausgewählt unter t.-Butylhydroperoxid/Acetonbisulfitaddukt, t.-Butylhydroperoxid/Hydroxymethansulfinsäure-Natriumsalz und Ascorbinsäure/Fe(II)sulfat/Wasserstoffperoxid. Eine für das vorliegende Verfahren geeignete Handelsform des Natriumsalzes der Hydroxymethansulfinsäure ist Rongalit® C der BASF AG.

Die genannten Polymerisationsinitiatoren I1 werden in üblichen Mengen eingesetzt, z. B. in Mengen von 0,001 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomere. Die Initiatorsysteme I2 werden ebenfalls in Mengen von 0,001 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die ursprüngliche Menge der zu polymerisierenden Monomere, eingesetzt. Dabei liegt die Einsatzmenge des Initiatorsystems I2 vorteilhaft

terweise im Allgemeinen nicht wesentlich über der Einsatzmenge der Emulgatoren beim herkömmlichen Verfahren mit verlängerten Nachreaktionszeiten. Werden als Initiatorsysteme I1 und/oder I2 Redoxinitiatoren eingesetzt, so liegt die Menge der reduzierenden Komponente im Allgemeinen bei etwa 0,001 bis 5 Gew.-% und die der oxidierenden Komponente im Allgemeinen bei etwa 0,001 bis 5,0 Gew.-%, bezogen auf die Menge der bei der Polymerisation eingesetzten Monomeren.

Die zur Herstellung der Polymerisate verwendete Monomerenmischung enthält 50 bis 100 Gew.-%, bevorzugt 60 bis 99,9 Gew.-%, mindestens eines radikalisch polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomers (Hauptmonomer) und 0 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 40 Gew.-%, mindestens eines Comonomers.

Geeignete Monomere sind Ester α,β -monoethylenisch ungesättigter C_3 - C_6 -Mono- und -Dicarbonsäuren, mit Alkanolen mit bevorzugt 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Ester der Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und/oder Itaconsäure mit Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol und 2-Ethylhexanol. Geeignete Monomere sind weiterhin die Ester von Vinylalkohol mit Monocarbonsäuren mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinyl-n-butylrat, Vinylaurat und Vinylstearat, Vinylaromaten, wie z. B. Styrol, α -Methylstyrol, o-Chlorstyrol oder Vinyltoluol, Vinyl- und Vinylidenhalogenide, wie z. B. Vinylchlorid und Vinylidenchlorid, α,β -ethylenisch ungesättigte Nitrile, wie z. B. Acrylnitril und Methacrylnitril, C_2 - C_6 -Monoolefine, wie z. B. Ethylen und Propylen sowie nicht-aromatische Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und mindestens zwei olefinischen Doppelbindungen, wie z. B. Butadien, Isopren und Chloropren sowie deren Mischungen.

Geeignete Comonomere sind z. B. 3 bis 6 C-Atome aufweisende α,β -monoethylenisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren und deren Amide wie z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Acrylamid und Methacrylamid, ferner Vinylsulfonsäure und deren wasserlösliche Salze sowie N-Vinylpyrrolidon. Monomere, die üblicherweise die innere Festigkeit der Verfilmungen der wäßrigen Polymerisatendispersion erhöhen, werden in der Regel ebenfalls nur in untergeordneten Mengen, meist 0,5 bis 10 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge der zu polymerisierenden Monomeren, miteinander polymerisiert. Normalerweise weisen derartige Monomere eine Epoxy-, Hydroxy-, N-Methylol-, Carbonyl- oder wenigstens zwei nicht konjugierte ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen auf. Beispiele hierfür sind N-Alkylolamide von 3 bis 10 C-Atome aufweisenden α,β -monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren sowie deren Ester mit 1 bis 4 C-Atome aufweisenden Alkoholen, unter denen das N-Methylolacrylamid und das N-Methylolmethacrylamid ganz besonders bevorzugt sind, silanisierte Monomere wie γ -Methacryloxypropylsilan oder Vinyltrimethoxysilan, zwei Vinylreste aufweisende Monomere, zwei Vinylidenreste aufweisende Monomere sowie zwei Alkenylreste aufweisende Monomere. Besonders geeignet sind dabei die Di-Ester zweiwertiger Alkohole mit α,β -monoethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren unter denen wiederum die Acryl- und Methacrylsäure vorzugsweise eingesetzt werden. Beispiele für derartige zwei nicht konjugierte ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen aufweisende Monomere sind Alkylenglycoldiacrylate- und dimethacrylate wie Ethylenglycoldiacrylat, 1,3-Butylenglycoldiacrylat, 1,4-Butylenglycoldiacrylat sowie Propylenglycoldiacrylat, Divinylbenzol, Vinylmethacrylat, Vinylacrylat, Allylmethacrylat, Allylacrylat, Diallylmaleat, Diallylfumarat, Methylenbisacrylamid, Cyclopentadienylacrylat oder Triallylcyanurat. In diesem Zusammenhang von besonderer Bedeutung sind auch die Methacrylsäure- und Acrylsäure- C_1 - C_8 -Hydroxyalkylester wie n-Hydroxyethyl-, n-Hydroxypropyl oder n-Hydroxybutylacrylat und -methacrylat sowie Verbindungen wie Diacetoneacrylamid und Acetylacetoxyethylacrylat bzw. -methacrylat.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform sind die radikalisch polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomere (Hauptmonomere) aus den folgenden Monomeren in den vorgenannten bevorzugten Mengenverhältnissen ausgewählt: Methylmethacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Styrol, Acrylnitril, Methacrylnitril und Mischungen davon.

Zur Herstellung wäßriger Polymerisatdispersionen werden dem Polymerisationsansatz Emulgatoren und/oder Schutzkolloide in einer Menge von 0,05 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Monomermenge zugesetzt.

Geeignete Emulgatoren sind die dem Fachmann bekannten, üblicherweise bei der wäßrigen Emulsionspolymerisation als Dispergiermittel eingesetzten Emulgatoren, wie sie z. B. in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, S. 411 bis 420 beschrieben sind. Es sind sowohl anionische, kationische als auch nichtionische Emulgatoren geeignet. Vorzugsweise werden Emulgatoren eingesetzt, deren relative Molekulargewichte im Unterschied zu Schutzkolloiden üblicherweise unter 3500 Dalton liegen.

Brauchbare nichtionische Emulgatoren sind araliphatische oder aliphatische nichtionische Emulgatoren, beispielsweise ethoxylierte Mono-, Di- und Trialkylphenole (EO-Grad: 2 bis 50, Alkylrest: C_4 - C_{14}), Ethoxylate langkettiger Alkohole (EO-Grad: 2 bis 50, Alkylrest: C_8 - C_{36}) sowie Polyethylenoxid/Polypropylenoxid-Blockcopolymere. Bevorzugt werden Ethoxylate langkettiger Alkanole (Alkylrest C_{10} - C_{22} , mittlerer Ethoxylierungsgrad 10 bis 50) und darunter besonders bevorzugt solche mit einem linearen C_{12} - C_{18} -Alkylrest und einem mittleren Ethoxylierungsgrad von 10 bis 50 sowie ethoxylierte Monoalkylphenole.

Geeignete anionische Emulgatoren sind beispielsweise Alkali- und Ammoniumsalze von Alkylsulfaten (Alkylrest: C_8 - C_{22}), von Schwefelsäurehalbestern ethoxylierter Alkanole (EO-Grad: 2 bis 50, Alkylrest: C_{12} - C_{18}) und ethoxylierter Alkylphenole (EO-Grad: 2 bis 50, Alkylrest: C_4 - C_9), von Alkylsulfonsäuren (Alkylrest: C_{12} - C_{18}) und von Alkylarylsulfonsäuren (Alkylrest: C_9 - C_{18}). Weitere geeignete Emulgatoren finden sich in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, S. 192-208). Als anionische Emulgatoren sind ebenfalls Bis(phenoxylsulfonsäure)ether bzw. deren Alkali- oder Ammoniumsalze, die an einem oder beiden aromatischen Ringen eine C_4 - C_{24} -Alkylgruppe tragen, geeignet. Diese Verbindungen sind allgemein bekannt, z. B. aus der US-A-4,269,749, und im Handel erhältlich, beispielsweise als Dowfax® 2A1 (Dow Chemical Company).

Geeignete zusätzliche kationische Emulgatoren vorzugsweise quartäre Ammoniumhalogenide, z. B. Trimethylcetylammoniumchlorid, Methyltrioctylammoniumchlorid, Benzyltriethylammoniumchlorid oder quartäre Verbindungen von N- C_6 - C_{20} -Alkylpyridinen, -morpholinen oder -imidazolen, z. B. N-Laurylpyridiniumchlorid.

Geeignete Schutzkolloide sind z. B. Polyvinylalkohole und teilverseifte Polyvinylacetate, Polyacrylate, Polyvinylpyr-

olidon, Cellulose und Cellulosederivate, wie z. B. Methylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Carboxymethylcellulose, Stärke und Stärkederivate, wie z. B. Cyanalkyletherstärke, Hydroxyalkyletherstärke und Carboxymethylstärke, Proteine und Proteinabbauprodukte, wie z. B. Gelatine und Gelatinederivate, etc. Eine ausführliche Beschreibung von Schutzkolloiden findet sich in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Band XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, S. 411-420.

Die Polymerisationstemperatur beträgt während der Reaktionszeit a) in der Regel 30 bis 100°C. Wird eine Nachreaktionszeit b) eingehalten, so kann die Temperatur während dieser Nachreaktionszeit geringer, gleich groß oder größer als während der Reaktionszeit a) sein. Vorzugsweise entspricht die Temperatur während der Nachreaktionszeit b) im Wesentlichen der Polymerisationstemperatur während der Reaktionszeit a). Die Reaktionstemperatur während des chemischen Strippens c) kann ebenfalls geringer, gleich groß oder größer als die Reaktionstemperatur während der Reaktionszeit a) sein. Vorzugsweise ist die Reaktionstemperatur während des chemischen Strippens gleich groß oder geringer als die Polymerisationstemperatur a).

Das Polymerisationsmedium kann sowohl nur aus Wasser, als auch aus Mischungen aus Wasser und wassermischbaren Flüssigkeiten, wie z. B. Methanol, bestehen. Vorzugsweise wird nur Wasser verwendet.

Die radikalische wäßrige Emulsionspolymerisation erfolgt in der Regel bei erhöhtem Druck, sie kann aber auch bei Normaldruck oder unter reduziertem Druck erfolgen. Insbesondere bei der Verwendung von gasförmigen Monomeren kann die Polymerisation unter erhöhtem Druck erfolgen. Bei Polymerisationen unter erhöhtem Druck sind auch Polymerisationstemperaturen oberhalb von 100°C, z. B. bis etwa 130°C, möglich.

Gegebenenfalls kann die Monomermischung in Gegenwart von üblichen Polymerisationsreglern, wie Mercaptanen, z. B. tert.-Dodecylmercaptan, polymerisiert werden. Die Regler werden in einer Menge von bis zu 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der zu polymerisierenden Monomere, verwendet.

Den Polymerdispersionen können weiterhin übliche Zusatzstoffe in der Vorlage, einem der Zulaufe oder nach Abschluß der Polymerisation zugesetzt werden. Diese Zugabe kann gewünschtenfalls auch nach Beendigung der Reaktionszeit a) und/oder b) und vor dem chemischen Strippen c) erfolgen. So kann gewünschtenfalls der pH-Wert der Dispersion durch Säuren oder Basen, z. B. Alkalihydroxide, Alkalicarbonat, Alkaliphosphate, Alkaliacetate, Ammoniak, HCl etc. eingestellt werden. Weitere geeignete Zusatzstoffe sind z. B. Reduktions- und Bleichmittel, wie z. B. die Alkalimetallsalze der Hydroxymethansulfonsäure (z. B. Rongalit® der BASF AG).

Die erfindungsgemäßen wäßrigen Polymerisatdispersionen werden in der Regel mit üblichen Gesamtfeststoffgehalten von 15 bis 75 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 60 Gew.-%, hergestellt.

Die Glasübergangstemperatur der Polymerisate liegt im Allgemeinen im Bereich von -50 bis +90°C.

Man erhält fein- bis grobteilige Polymerisatteilchen. Der zahlenmittlere Polymerisatteilchendurchmesser liegt im Allgemeinen in einem Bereich von 10 bis 2000 nm, bevorzugt 30 bis 1500 nm, insbesondere 60 bis 1000 nm.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft die durch ein wie zuvor beschriebenes Verfahren erhältlichen wäßrigen Polymerisatdispersionen. Diese verfügen vorteilhafterweise über einen geringen Restmonomerengehalt sowie über einen nach üblichen Verfahren hergestellten Polymerisatdispersionen im Wesentlichen entsprechendes Qualitätsprofil und können somit für eine Vielzahl unterschiedlicher Anwendungsbereiche verwendet werden. Dazu zählt z. B. die Verwendung als Bindemittel für Papierstreichmassen, Pigmente und/oder anorganische Füllstoffe, wie z. B. hochgefüllte Innenfarben, mäßig gefüllte Anstrichfarben, etc. Aufgrund des geringen Restmonomerengehalts sind die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polymerisatdispersionen im Allgemeinen auch allergologisch und toxikologisch unbedenklich und eignen sich somit auch für Verwendungen, bei denen sie z. B. Hautkontakt haben, wie als Schlichtemittel für Textilfasern. Vorteilhafterweise lassen sich die erfindungsgemäßen Verfahrensmaßnahmen im Allgemeinen ohne zusätzliche Investitionskosten durchführen.

Die Erfindung wird anhand der folgenden, nicht einschränkenden Beispiele näher erläutert.

Beispiele

Beispiele 1 bis 4 (erfindungsgemäß)

Ein Gemisch aus vollentsalztem Wasser und Emulgator nach Tabelle 1 wird in einem Reaktor vorgelegt. Dann wird die Vorlage auf 85°C erhitzt und bei 40°C mit der angegebenen Menge an Zulauf 1 und bei 80°C mit der angegebenen Menge an Zulauf 2 versetzt. Bei Erreichen der Polymerisationstemperatur wird mit der Dosierung der Restmengen der Zulaufe 1 und 2 begonnen. Die Zugabe beider Zulaufe erfolgt kontinuierlich über 2 Stunden. Anschließend wird Zulauf 3 (oxidierende Komponente) innerhalb von ca. 5 min zugegeben und danach Zulauf 4 (reduzierende Komponente) kontinuierlich über 1 Stunde zudosiert. Dann wird die resultierende Polymerisatdispersion auf Raumtemperatur gekühlt. Die Produkteigenschaften sind in Tabelle 2 wiedergegeben. Vorteilhafterweise ist trotz des Wegfalls der sonst üblichen Nachpolymerisationszeit von z. B. einer Stunde der Restmonomerengehalt gering. Die übrigen Produkteigenschaften sind gegenüber einer Herstellung mit einer z. B. einstündigen Nachpolymerisationszeit vor dem chemischen Desodorieren bei ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen unverändert.

Tabelle 1

Beispiel Nr.	1	2	3	4
Vorlage				
Wasser (vollentsalzt)	33	33	33	33
Texapon®NSO ¹⁾ (28%ig in Wasser)	0,25	0,25	0,25	0,25
von Zulauf 1	5 %	5 %	5 %	5 %
von Zulauf 2	20 %	20 %	20 %	20 %
Zulauf 1				
Wasser (vollentsalzt)	80	80	80	80
Texapon®NSO (28%ig in Wasser)	1,4	1,4	1,4	1,4
Butylacrylat	100	100	50	50
Styrol	0	0	50	50
Zulauf 2				
Natriumpersulfat (7%ig in Wasser)	0,6	0,6	0,6	0,6
Zulauf 3				
t.-Butylhydroperoxid (10%ig in Wasser)	0,2	0,2	0,2	0,2
Zulauf 4				
Natriumdisulfit (8%ig in Wasser)	0,2	0,2	0,2	0,2
Aceton	0,12	0,12	0,12	0,12

alle Mengenangaben in parts per hundred monomer (pphm)

- 1) Natriumsalz eines Schwefelsäurehalbesters von ethoxiliertem Laurylalkohol (Ethoxilierungsgrad: 3) der Fa. Henkel KGaA

Tabelle 2

Beispiel Nr.	1	2	3	4
Feststoffgehalt (%)	44	43,9	44,3	44,3
pH-Wert	1,7	1,7	1,8	1,8
Butylacrylat-Restmonomeren- gehalt(GC) ²⁾	0,02%	0,02%	0,02%	0,02%
Styrol-Restmonomerengehalt(GC)			0,003%	<0,001%

- 2) Direkteinspritzen der Dispersion auf eine DB1-Säule

Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung wäßriger Polymerisatdispersionen mit geringem Restmonomerengehalt durch radikalische wäßrige Emulsionspolymerisation wenigstens eines ethylenisch ungesättigten Monomers, wobei man
 - das Monomer oder die Monomere und ein Polymerisationsinitiatorsystem I1 in einem Reaktor zur Reaktion bringt,
 - gegebenenfalls nachreagieren läßt,
 - ein von I1 verschiedenes Initiatorsystem I2 zugibt und den Umsatz der Monomeren vervollständigt, dadurch gekennzeichnet, daß die Nachreaktionszeit b) höchstens eine Stunde beträgt.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Nachreaktionszeit b) höchstens 30 min, bevorzugt höchstens 15 min, insbesondere 0 min, beträgt.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Zugabe von I1 gleichzeitig mit Beendigung der Monomerenzugabe abgeschlossen ist.
- Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Restmonomerengehalt höchstens 1000 ppm, bevorzugt höchstens 500 ppm, insbesondere höchstens 250 ppm, beträgt.
- Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Restmonomerengehalt höchstens 100 ppm, bevorzugt höchstens 50 ppm, insbesondere höchstens 10 ppm, beträgt.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man als ethylenisch ungesättigtes Monomer wenigstens ein Monomer, das ausgewählt ist unter Estern α,β -ungesättigter C_3 - C_6 -Mono- und -Dicarbonsäuren, Estern von Vinylalkohol mit C_1 - C_{20} -Monocarbonsäuren, Vinylaromaten, Vinylhalogeniden, Vinylidenhalogeniden, α,β -ethylenisch ungesättigten Nitrilen, C_2 - C_6 -Monoolefinen, nichtaromatischen Kohlenwasserstoffen mit mindestens zwei olefinischen Doppelbindungen und Mischungen davon, und gegebenenfalls mindestens ein Comonomer einsetzt. 5
7. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das ethylenisch ungesättigte Monomer ausgewählt ist unter Estern der Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure mit Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol und 2-Ethylhexanol, Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinyl-n-butytrat, Vinylaurat, Vinylstearat, Styrol, α -Methylstyrol, o-Chlorstyrol, Vinyltoluol, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Acrylnitril, Methacrylnitril, Ethylen, Propylen, 1,3-Butadien, Isopren, Chloropren und Mischungen davon. 10
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Monomer ausgewählt ist unter Methylmethacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Styrol, Acrylnitril, Methacrylnitril und Mischungen davon. 15
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Comonomer ausgewählt ist unter α,β -ethylenisch ungesättigten C_3 - C_6 -Mono- und -Dicarbonsäuren und deren Amid, bevorzugt Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Acrylamid und Methacrylamid, Vinylsulfonsäure und Salzen davon, N-Vinylpyrrolidon, N-Alkylolamiden von α,β -ungesättigten C_3 - C_{10} -Carbonsäuren und deren Estern mit C_1 - C_4 -Alkoholen, bevorzugt N-Methylolacrylamid und N-Methylolmethacrylamid, Hydroxyalkylacrylaten, Hydroxyalkylmethacrylaten, olefinisch ungesättigten Aldehyden und Ketonen sowie silanisierten Monomeren und Mischungen davon. 20
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man Initiatorsysteme I1 und I2 einsetzt, ausgewählt unter
- I) anorganischen Peroxiden und Hydroperoxiden,
 - II) organischen Peroxiden und Hydroperoxiden,
 - III) Azoverbindungen,
 - IV) Redoxinitiatoren,
- und Mischungen davon. 25
11. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß man als Initiatorsystem I1 ein anorganisches Peroxid und/oder Hydroperoxid, bevorzugt ausgewählt unter Wasserstoffperoxid und Persulfaten, insbesondere ausgewählt unter Wasserstoffperoxid, Ammonium-, Natrium- und/oder Kaliumperoxodisulfat, einsetzt. 30
12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß man als Initiatorsystem I2 einen Redoxinitiator einsetzt.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Initiatorsystem I2 ausgewählt ist unter t.-Butylhydroperoxid/Acetonbisulfitaddukt, t.-Butylhydroperoxid/Hydroxymethansulfonsäure-Natriumsalz und Ascorbinsäure/ $Fe(II)$ sulfat/Wasserstoffperoxid. 35
14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge des Initiatorsystems I1 0,001 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Menge der zu polymerisierenden Monomere beträgt.
15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge des Initiatorsystems I2 0,001 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Menge an zu polymerisierenden Monomeren beträgt. 40
16. Wäßrige Polymerisatdispersion, erhältlich durch ein Verfahren nach einem der Ansprache 1 bis 15.
17. Verwendung der wäßrigen Polymerisatdispersionen nach Anspruch 16 als Bindemittel für Pigmente und/oder anorganische Füllstoffe, für Innen- und Außenanstrichfarben, für Leder, Papierstreichmassen und hydraulisch abbindende Massen sowie als Textilhilfsmittel, bevorzugt als Schlichtemittel und als Klebstoff. 45

- Leerseite -

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)